

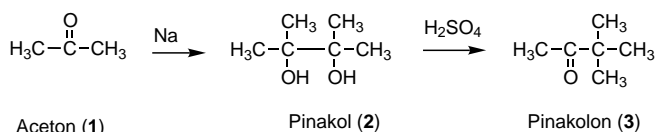
Was ist eine Entdeckung? Umlagerungen des Kohlenstoffgerüsts als Gegenbeispiel zur Regel minimaler struktureller Veränderung

Jerome A. Berson*

Professor Waldemar Adam zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Pinakolumlagerung

Heute wissen wir, dass die Pinakolumlagerung die in Schema 1 gezeigte Reaktion **2** → **3** ist. Ihre Entdeckung kündete den ungeheuren Reichtum und die Vielfalt carbokationischer Transformationen an, die für die moderne Organische Chemie von zentraler Bedeutung sind. Die Geschichte der Entdeckung dieser Reaktion liefert ein Zeugnis für eine fundamentale Umwälzung in der chemischen Denkweise. Und sie wirft erneut die viel umstrittene Frage auf, was Chemiker unter dem Begriff „Entdeckung“ verstehen.



Schema 1. Von Aceton zu Pinakolon.

Struktur und Reaktionen

Chemiker sind mit Kekulé's Schrift aus dem Jahr 1858^[1] wohlvertraut, in der er nicht nur die Grundlagen für die Wiedergabe der *Strukturen* organischer Verbindungen lieferte, sondern auch zwei Regeln über *chemische Umsetzungen* formulierte. Die erste Regel gilt für einfache Reaktionen, in denen der Reaktant in ein Produkt mit der gleichen Zahl an Kohlenstoffatomen überführt wird. Kekulé nahm an, dass äußere Atome oder Gruppen hierbei modifiziert werden, die Struktur des Kohlenstoffgerüsts jedoch unverändert bleibt.

Die zweite Regel postuliert, dass in Reaktionen, in denen das Kohlenstoffgerüst aufgebrochen wird und Produkte mit einer geringeren Zahl an Kohlenstoffatomen entstehen, die Kohlenstoffatome in den Fragmenten gleichartig verknüpft sind wie im intakten Ausgangsstoff. Der Chemiker kann dann die Fragmente im Geiste rekombinieren und so die Struktur des ursprünglichen Moleküls ableiten.

Beide Regeln leiten sich von der gleichen allgemeineren Idee ab, die man als Prinzip der minimalen strukturellen Veränderung bezeichnete. In ihnen erkennen wir die Grundlagen für zwei Hauptzweige der Organischen Chemie. Die erste Regel legt die Basis für unsere Zuversicht, dass wir bei der mehrstufigen Synthese einer organischen Verbindung schließlich wirklich die gewünschte Struktur erhalten. Die zweite Regel bildet die Grundlage für die Bestimmung von Molekülstrukturen mithilfe von Abbaureaktionen.

Ausgehend von der Untersuchung nur einer kleinen Zahl organischer Verbindungen, die seinerzeit verfügbar waren, war dies natürlich eine gewagte Verallgemeinerung durch Kekulé. Heute ziehen Chemiker eine mögliche Verletzung der Regel minimaler struktureller Veränderung stets in Betracht, aber ich denke, uns ist nicht bewusst, wie heftig viele Chemiker sich an diese Regel klammerten und so die Anerkennung eines neuen chemischen Prinzips verzögerten.

Die Umlagerung eines Kohlenstoffgerüsts ist eine entschiedene Verletzung der Regel. Die ersten entdeckten Regelverletzungen waren die im Folgenden diskutierte Umsetzung von Pinakol zu Pinakolon und die Umwandlung von Benzil in Benzilsäure.

Dass die Pinakolumlagerung nicht den Namen eines Entdeckers trägt, ist verblüffend, doch, wie wir sehen werden, gerechtfertigt. Über weite Teile des 20. Jahrhunderts bis heute kamen die meisten Übersichtsartikel, die sich mit der Geschichte dieser Reaktion beschäftigten (ich habe nicht weniger als acht dieser Art gefunden), zu dem eindeutigen Schluss, dass als Entdecker Rudolf Fittig anzusehen sei. Hier sei nur aus einer aus dem Jahr 1938 stammenden Quelle zitiert,^[2] in der auf zwei Arbeiten von Fittig hingewiesen wird: Lit. [3] und Lit. [4]. Die beschriebenen Reaktionen sind die in Schema 1 wiedergegebenen, die von Aceton (**1**) ausgingen.

“In 1859 Fittig published the results of a series of experiments which he had made in a study of the reducing action of sodium on acetone. The compound pinacol was obtained. In the following year he published a paper which showed that if this substance be heated with sulfuric acid a ketone, pinacolone, is produced. Numerous examples of this reaction, now known as the pinacol rearrangement, have been found since the time of Fittig's discovery...”

[*] Prof. J. A. Berson
Department of Chemistry
Yale University
New Haven, CT 06520-8107 (USA)
Fax: (+1) 203-432-6144
E-mail: jerome.berson@yale.edu

Im Folgenden werde ich zeigen, dass derartige Behauptungen irreführend sind. Aus den Veröffentlichungen der damaligen Zeit geht hervor, dass Fittigs Experimente nicht auf „eine Untersuchung der reduzierenden Wirkung von Aceton“ gerichtet waren, sondern völlig anderen Absichten dienten. Erstens war ihm die Struktur von Aceton unbekannt, ja er kannte nicht einmal dessen atomare Zusammensetzung, genauso wenig wie die von Pinakol oder Pinakolon. Daher konnte er nicht wissen, dass Pinakol durch Reduktion entstanden war. Weiterhin war ihm nicht bekannt, dass der durch Einwirkung von Säure auf Pinakol erzeugte Stoff Pinakolon ein Keton war. Und sicherlich wusste er nicht, dass dieser das Resultat einer Umlagerung war. Folglich scheint es zweifelhaft, ob der Ausdruck „Fittigs Entdeckung“ angemessen ist. Im Weiteren werde ich darlegen, dass Fittigs Arbeit zwar ein notwendiger Teil der gesamten Entdeckung war, den Begriff „Entdeckung“ aber für sich allein gesehen nicht verdient. Ich möchte zeigen, dass Fittig die Pinakolumlagerung nicht wirklich entdeckt hat und ihm dies zur Zeit seiner Arbeiten auch gar nicht möglich war.

Die Anfänge

Die Entdeckung der Pinakolumlagerung war kein plötzliches Ereignis, sondern ein Prozess, der etwa fünfzehn Jahre, von 1859 bis 1874, dauerte. In diese entscheidende Periode in der Geschichte der Organischen Chemie fällt die von Alan Rocke so genannte „quiet revolution“^[5, 6] in der naturwissenschaftlichen Begriffsbildung.

Das Problem der Atomgewichte und das Aufkommen der Strukturtheorie

Vor dem Aufkommen der Strukturtheorie im Jahre 1858 bestanden die Grundprinzipien der Organischen Chemie aus einem Durcheinander sich widersprechender Ideen, dargelegt in mehreren unterschiedlichen Schreibweisen. Ihre jeweiligen Verfechter lagen nicht nur in einem ständigen Streit über ihre Theorien, sondern gaben ihre Standpunkte auch gelegentlich auf, um sich ihren Gegnern in diesem oder jenem Punkt anzuschließen. Etwa in der Mitte des 19. Jahrhunderts befand sich die Chemikergemeinde in der Frage der Atomgewichte in einer Krise. Nach einer mehrere Jahrzehnte dauernden Auseinandersetzung hatten sich viele Chemiker auf gemeinsame Werte für die Atomgewichte der in der Organischen Chemie häufig vorkommenden Elemente geeinigt. Das waren die „konventionellen“ Atomgewichte^[7] $H=1$, $C=6$, $O=8$ usw. Daneben verwendete man zur gleichen Zeit als weniger gebräuchliche Atomgewichte die von Berzelius vorgeschlagenen, die weitgehend unverändert von einer „Reformgruppe“ übernommen wurden. Sie liegen nahe an den modernen Werten.

Wichtig ist, dass die konventionellen Atomgewichte zu Molekülformeln führten, die einen heutigen Chemiker seltsam anmuten. Um zwei Beispiele zu nennen: Methan wäre CH_2 oder ein Vielfaches davon anstelle von $(CH_4)_n$, Ethanol käme die Formel C_2H_2O oder $(C_2H_2O)_n$ zu anstelle von C_2H_6O . Mit anderen Worten: Mit diesen konventionellen Atomgewichten statt der modernen Atomgewichte resultieren Molekülformeln, die bei einer gegebenen Zahl an

Wasserstoffatomen nur die halbe Zahl an Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen enthalten.

Bedeutende Vertreter der Reformgruppe waren die „Strukturalisten“, insbesondere Kekulé, Couper und Butlerov.^[5, 8] Ihre Strukturanalysen, wie sie beispielsweise in Kekulé's Lehrbuch dargelegt wurden,^[9] basierten auf den „reformierten“ Atomgewichten. Wie der Streit um die Atomgewichte schließlich gelöst wurde, ist eine faszinierende und von Historikern ausführlich behandelte Geschichte.^[5, 6, 8] Obwohl wir darauf hier nicht umfassend eingehen können, muss doch ein wichtiger Aspekt betont werden. In den späten fünfziger Jahren des 19. Jahrhunderts wurde zunehmend deutlich, dass sich bei Verwendung der konventionellen Atomgewichte die damals bekannten organischen Verbindungen nicht in ein in sich konsistentes System von Strukturen einfügen ließen. Kekulé und anderen Strukturalisten wurde klar, dass sowohl richtige Atomgewichte als auch ein Satz richtiger Valenzen zur Lösung des Strukturproblems unverzichtbar waren. Zusammen mit den Valenzen $C=4$, $O=2$, $Cl=1$, $H=1$ usw. erlaubten es die reformierten Atomgewichte, auf einfache Weise zufriedenstellende Strukturformeln schon bekannter Verbindungen abzuleiten und überprüfbare Voraussagen zu neuen Strukturen zu machen. So mussten aus Gründen der inneren Schlüssigkeit die reformierten Atomgewichte schließlich anerkannt werden.

Tatsächlich mussten sich nun notgedrungen viele Chemiker zu den neuen Atomgewichten bekehren lassen, was aber bei den meisten eher still ablief.^[10] Wollte man die neue, leistungsfähige Strukturtheorie anwenden, konnte man nur schwerlich gleichzeitig an den konventionellen Atomgewichten festhalten. Die Geschichte der Pinakolumlagerung, die ihren Anfang in den Jahren 1858–1860 nahm, trifft so mit diesem großen Umbruch in der Entwicklung der Organischen Chemie zeitlich zusammen.

Die Strukturalisten zögerten nicht, darauf hinzuweisen, dass diejenigen (noch zahlreichen) Chemiker, die an den konventionellen Atomgewichten festhielten, unfähig waren, Molekülstrukturen richtig zu bestimmen. Schließlich müssen dabei zunächst die Zahl und die Art der Atome ermittelt werden. Die konventionellen Atomgewichte führen hier jedoch zu völlig falschen Resultaten. Chemikern, die diese Gewichte verwendeten, war es deshalb unmöglich, die Struktur irgendeiner Verbindung zu bestimmen. In diesem Zusammenhang ist bedeutsam, dass Fittig, der vermeintliche Entdecker der Pinakolumlagerung, zu denen gehörte, die an den konventionellen Atomgewichten festhielten. Diese Tatsache hinderte ihn an der abschließenden Lösung des Problems. Doch wer war Fittig und warum stand er im Streit um die Atomgewichte auf der falschen Seite?

Rudolf Fittig (1835–1910)

Fittig wurde 1835 in Hamburg geboren. Er war eines von vielen Kindern des Direktors einer Privatschule und erwies sich als hervorragender Schüler. 1856 begann Fittig an der Universität Göttingen zu studieren, wo Friedrich Wöhler das Chemische Institut leitete. Fittig schloss sich Professor Heinrich Limpricht an, der eine Außerordentliche Professur innehatte und Leiter einer Abteilung innerhalb der Organi-

schen Chemie war. Unter Limprichts Anleitung befasste er sich zunächst mit der Sulfonierung von Benzoesäureamid und *para*-Methylbenzoesäureamid. Die Ergebnisse wurden 1858 in den „Annalen“ veröffentlicht, mit Fittig als alleinigem Autor.^[11] Es ist wichtig, dass Limpricht gegenüber anderen Studenten ähnlich großzügig war.^[12] Die Beziehung von Fittig zu Limpricht wird für die weitere Diskussion noch von Bedeutung sein.

Fittig begann eine erfolgreiche Karriere als Professor für Organische Chemie, zunächst als Außerordentlicher Professor in Göttingen, danach in Tübingen und später in Straßburg. Er und seine Studenten veröffentlichten nahezu 400 wissenschaftliche Artikel. Die bekanntesten beschreiben eine Abwandlung der Wurtz-Synthese von Alkanen, die die Synthese von alkylierten Arenen ermöglicht und heute Wurtz-Fittig-Reaktion heißt. Zweifellos zählte Fittig zu seiner Zeit zu den bedeutendsten Organikern Deutschlands.

Die Struktur von Aceton – Unsicherheit durch Unklarheit

Fittigs Arbeiten zur Pinakolumlagerung waren seine ersten unabhängigen Forschungen und entstammten dem Interesse an dem leicht verfügbaren Stoff Aceton. Die ersten wissenschaftlichen Belege zur Natur von Aceton finden sich schon 1832 in den Arbeiten von Liebig,^[13] der die prozentuale atomare Zusammensetzung mithilfe der Verbrennungsanalyse bestimmte. Seine Prozentzahlen waren mit den reformierten Atomgewichten nach Berzelius abgeleitet und stimmen mit der heutigen empirischen Acetonformel, $(C_3H_6O)_n$ mit n als ganzer Zahl, überein. Dagegen ergaben die Werte von Liebig's Verbrennungsanalyse mit den konventionellen Atomgewichten jener Zeit die Formel $(C_3H_3O)_n$.

Pinakol und Pinakolon

In den Jahren vor und nach Liebig's Analyse unternahmen mehrere Chemiker Versuche, die chemische Natur von Aceton aufzuklären. Uns genügt es hier, eine Veröffentlichung herauszugreifen, und zwar die von Löwig und Weidmann aus dem Jahr 1840.^[14] Diese gingen von der damals verbreiteten Vorstellung aus, Aceton sei ein Alkohol. Zur Überprüfung dieser Annahme wählten sie die Umsetzung mit metallischem Kalium in der Hoffnung, ein Salz zu erhalten. Stattdessen erhielten sie als Hauptprodukte Mesityloxid und Phoron (nach heutigem Verständnis hervorgegangen aus einer Aldolkondensation). Das waren die gleichen Produkte, die man schon früher bei der Einwirkung von Kaliumhydroxid auf Aceton erhalten hatte.

Fittigs bescheidenes Ziel war es zunächst, das Löwig-Weidmann-Experiment mit Natrium statt Kalium zu wiederholen. Oberflächlich betrachtet konnte man erwarten, dass die Experimente ähnliche Ergebnisse liefern sollten, dies war jedoch nicht der Fall.

Um Liebig's Bestimmung der atomaren Zusammensetzung von Aceton mit den konventionellen Atomgewichten in Einklang zu bringen, musste Fittig, wie bereits erwähnt, die Formel C_3H_6O von Liebig in die falsche konventionelle Formel C_3H_3O überführen. Sein Vorhaben geriet so unmittelbar in Schwierigkeiten.

Fittigs Absicht, ein Natriumsalz aus Aceton zu erzeugen und zu alkylieren, mag angesichts der gescheiterten Versuche von Löwig und Weidmann mit dem Kaliumsalz fragwürdig wirken. Offensichtlich bestärkte ihn jedoch eine nur ein Jahr zurückliegende Arbeit von Ebersbach.^[15] Ebersbach beschrieb dort eine analoge Reaktion mit Valeraldehyd und die erfolgreiche Alkylierung des Natriumsalzes mit Ethyliodid. Fittigs Resultat bei der gleichen Reaktion mit Aceton war insofern negativ, als es ihm nicht gelang, das erhoffte alkylierte Produkt nachzuweisen. Er erhielt jedoch unerwartet eine höchst interessante Verbindung, die er in Form großer, tafelförmiger Kristalle isolierte und als „Paraceton“ bezeichnete. Diese Substanz wurde später „Pinakol“ genannt. Fittigs Name Paraceton beruhte auf seiner Auffassung, es sei das Hydrat eines Dimers von Aceton. Nach seiner Ansicht führte der Versuch einer Alkylierung also zu einer Dimerisierung.

Daraufhin entbrannte ein erbitterter und im Wesentlichen ergebnisloser Streit zwischen Fittig und dem Chemiker Städel.^[16] Die Auseinandersetzung konzentrierte sich auf die atomare Zusammensetzung von Pinakol, es ist jedoch unnötig, hier detailliert darauf einzugehen. Schließlich war sie zur Bedeutungslosigkeit verurteilt, da beide Chemiker die falschen Atomgewichte verwendeten. Städel muss jedoch in einem Punkt recht gegeben werden: Er sah nicht wie Fittig Pinakol als ein Acetondimer an, sondern hielt es für das durch Reduktion eines Dimers erhaltene Produkt. Letztlich wurden Städel's Schlussfolgerungen von anderer Seite bestätigt. Eine gerechte historische Behandlung wäre somit verpflichtet, Städel und nicht Fittig als „Entdecker“ anzuerkennen.

Die Umwandlung von Pinakol in Pinakolon

Fittigs zweiter, 1860 zu diesem Thema veröffentlichter Artikel^[14] setzte den Disput mit Städel fort, enthielt aber, was wichtiger ist, eine Beobachtung, die die Chemikergemeinde noch über Jahre hinaus beschäftigen sollte: Durch Erhitzen mit wässriger Schwefel- oder Salzsäure entstand aus Pinakol ein neuer Stoff, der heute als Pinakolon bekannt ist. Seine Argumentation, welcher Art dieses Produkt sei, war ziemlich verwirrend, zusammengefasst hielt er Pinakolon jedenfalls für ein Isomer oder Polymer eines Anhydrids von Pinakol.

Das Problem, die Strukturen von Pinakol und Pinakolon anzugeben, bestand weiterhin. Wie energisch die beiden Forscher auch die Stichhaltigkeit der jeweils anderen Schlussfolgerungen bestreiten mochten, ihre Anstrengungen konnten so lange keine Fortschritte erbringen, wie sie an ihrer Gewohnheit festhielten, die konventionellen Atomgewichte zu nutzen. Offenbar wurde ihnen allmählich bewusst, dass sie sich in einer Sackgasse befanden. Soweit ich feststellen konnte, veröffentlichte weder Fittig (nach 1860) noch Städel (nach 1859) auch nur einen einzigen weiteren Satz betreffend Pinakol oder Pinakolon.

Fittigs Problem mit den Atomgewichten

Bevor wir mit der weiteren Entwicklung dieser Geschichte fortfahren, müssen wir Fittigs eigene Haltung zur Frage der Atomgewichte klären. Es ist bezeichnend und rätselhaft zugleich, dass Fittig um 1859 eine in sich widersprüchliche

Haltung einnahm, indem er sich wie viele Chemiker der erfolgreichen Sicht Kekulé anschloss. So hat schon Rocke^[17] auf eine Passage aus Fittigs Tagebuch vom 17. September 1859 aufmerksam gemacht, in der dieser beschreibt, welchen tiefen Eindruck das Erscheinen der ersten Lieferung von Kekulé's Lehrbuch auf ihn gemacht hat:

„Ich benutzte die freie Zeit zur Lektüre der organischen Chemie von Kekulé, von der vor einigen Wochen die erste Lieferung erschienen ist. Das Buch ist in jeder Hinsicht ein ausgezeichnetes, und alle mir bekannten Lehrbücher der organischen Chemie können nach meiner Ansicht keinen Vergleich damit ertragen. Ich las fast Seite für Seite und zwar mit gespanntem Interesse, und in der Rede für St. Louis: 'Wir waren alle in gewissem Sinne Kekulé's Schüler. Der Acker, den seine Ideen gepflügt hatten, wurde von allen Seiten bebaut und trug unaufhörlich die reichsten Ernten.'“

Wie wir sahen, vertrat Kekulé sowohl in seinem Artikel zur Strukturtheorie als auch in seinem Lehrbuch den Standpunkt, dass die konventionellen Atomgewichte zugunsten der reformierten aufgegeben werden sollten. Fittigs Reaktion auf Kekulé's Buch im September 1859 war eine gefühlsbestimmte, die fast einer religiösen Bekehrung gleichkam. Doch warum hielt er dann in seinem zweiten Artikel über Pinakol,^[4] der einige Monate später (im Dezember 1859) bei den „Annalen“ eingereicht wurde, weiterhin an den zu dieser Zeit schon verworfenen konventionellen Atomgewichten fest?

Die Antwort darauf können nur Vermutungen sein. Es ist wenig wahrscheinlich, dass Fittig trotz seiner Begeisterung für Kekulé's Buch dessen Kernaussage nicht erfasst hat. Schließlich war Fittig ein hochmotivierter, gewissenhafter und sorgfältiger Chemiker. Mir scheint es unwahrscheinlich, dass er geistesabwesend den Widerspruch zwischen seiner Denkweise in Fragen der Konstitution und der Kekulé's, die ihn tief beeindruckt hatte, übersehen haben sollte. Ich halte es für naheliegender, dass Einflüsse außerhalb der Chemie ihn zeitweilig zum Sklaven der konventionellen Atomgewichte machten. Doch worin könnten diese bestanden haben?

Zu bedenken ist, dass der in den Jahren 1859/1860 24-jährige Fittig noch auf seinen Mentor Limpricht angewiesen war, um über Laborräume zu verfügen. Außerdem war das persönliche Verhältnis zwischen Fittig und Limpricht ein empfindliches. Aus Fittigs Tagebuch^[18] geht seine Befürchtung hervor, Limprichts Pläne, ihn in ein Projekt zur Sulfonierung von Benzoesäurederivaten einzubinden, würden seine eigenen Fortschritte behindern. Er erwog sogar, Limprichts Labor zu verlassen und Wöhler um Aufnahme zu bitten. Zwar entschärfte sich diese Angelegenheit dadurch, dass Limpricht schließlich Fittig erlaubte, die Ergebnisse seiner Doktorarbeit selbstständig zu veröffentlichen, dennoch bleibt der Eindruck, Fittig hütete sich davor, eine andere Ansicht als sein Mentor zu vertreten. Vielleicht war Fittig in diesem Punkt übervorsichtig, hatte Limpricht ihm und anderen Studenten doch in großzügiger Weise eigenständige Veröffentlichungen erlaubt.^[11, 12] Zweifellos jedoch würde man eine enge Verbindung zwischen Fittigs Arbeiten und Limpricht und dessen Labor herstellen. Limpricht war zeitweise an ihnen beteiligt, und sie waren ein Kernthema seines

Forschungsprogramms. Seine (notwendigerweise falsche) Interpretation der Ergebnisse griff, wie es bei ihm üblich war, auf die konventionellen Atomgewichte zurück.

Zufällig hatte Kekulé den ersten Teil seiner Strukturtheorie im Jahr 1857 veröffentlicht^[19] und darin in der Beweisführung für die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs die unmittelbar vorangegangenen Arbeiten von Limpricht^[12, 20] zu sulfonierten Aren-carbonsäuren als ein Beispiel für die Unrichtigkeit der konventionellen Atomgewichte angeführt. Rocke formulierte es folgendermaßen:^[21]

“These two papers [of Limpricht] gave Kekulé the opportunity he had been looking for to publish his structural ideas, for Limpricht had opened himself to criticism in several ways, and such a critique provided the rhetorical launching platform for more general considerations.”

Auf die Gegendarstellung von Limpricht^[22] antwortete Kekulé bald mit einer ausführlichen Gegen-Darlegung in seiner zentralen Veröffentlichung zur Strukturtheorie von 1858.^[1] Zu einer der bedeutsamsten Fragen der Organischen Chemie lag Limpricht nun vor aller Öffentlichkeit im Streit mit Kekulé.

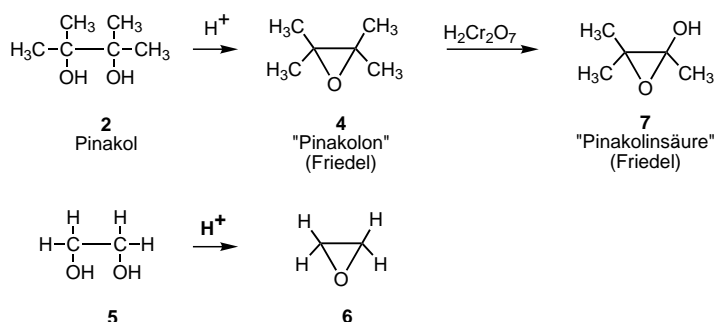
Fittig musste sich seiner eigenen Angreifbarkeit bewusst sein. Zwar wissen wir aus seinen Aufzeichnungen, dass Kekulé's Ideen eine starke Anziehung auf ihn ausübten. Sie jedoch zu diesem Zeitpunkt öffentlich zu vertreten, hätte einen als illoyalen Akt auslegbaren Bruch mit seinem Mentor bedeutet. Für jemanden in seiner abhängigen Position wäre dies tatsächlich ein riskanter Schritt gewesen. Als ehrgeiziger und scharfsinniger junger Chemiker wollte er sich außerdem wohl davor hüten, mit einer Angelegenheit in Verbindung gebracht zu werden, die möglicherweise auf eine große Niederlage Limprichts hinauslief. Man kann nur Mitleid mit ihm empfinden wegen des Zwiespalts, in dem er steckte.

Ist es also möglich, dass Fittig seine Zweifel am System der konventionellen Atomgewichte schlichtweg unterdrückte, als er seinen Artikel von 1860^[4] zu Pinakol veröffentlichte? Setzten sich Loyalität und Abhängigkeit gegen die Wissenschaft durch? Ich kann zu diesem Punkt keine Beweise vorlegen, finde es aber bemerkenswert, dass Fittig im folgenden Jahr über eigene Laborplätze verfügte. Außerdem veröffentlichte er über ein anderes Thema einen Artikel,^[23] in dem er die konventionellen Atomgewichte für immer aufgab und ohne Dissens die reformierten Werte übernahm, ohne darauf einzugehen, dass dieser Schritt eine völlige Kehrtwendung seines chemischen Denkens darstellte. Hierin verhielt er sich wie viele andere Organiker seiner Zeit. Ich denke, wir sollten die Möglichkeit nicht außer acht lassen, dass Fittigs schwierige persönliche Umstände zu entscheidender Zeit ihn daran hinderten, für das Pinakolproblem eine zufriedenstellende Lösung zu finden.

Die Strukturen von Pinakol und Pinakolon

Doch auch den Befürwortern der reformierten Atomgewichte, Kekulé eingeschlossen, gelang es nicht umgehend, das Pinakolproblem zu lösen. Führend unter den „Pinakolisten“ in dieser Gruppe war Charles Friedel, wie Fittig ein Schüler

von Wurtz. Es ist an dieser Stelle nicht nötig, die verschiedenen nicht schlüssigen Ergebnisse und die letztendliche Einsicht von Friedel darzulegen, dass Pinakol Tetramethylethylenglycol (**2**, Schema 1) ist. Der vielleicht wichtigste Beitrag Friedels ist in einem Artikel von 1869 zusammengefasst.^[24] Friedel zeigte, dass die säureinduzierte Umsetzung von Pinakol zu Pinakolon insgesamt einer Dehydratisierung entspricht. Dies wurde aufgrund der empirischen Molekülzusammensetzungen unmittelbar ersichtlich. Friedel schlug vor, dass die beiden Verbindungen sich zueinander wie **2** und **4** verhalten, eine Beziehung analog der zwischen Ethylenglycol (**5**) und seinem Dehydratisierungsprodukt Ethylenoxid (**6**) (Schema 2).



Schema 2. Von Friedel in Analogie zu Ethylenglycol und Ethylenoxid vorgeschlagene Strukturen.

Es folgte eine Zeitspanne ergebnisloser Experimente und irriger Interpretationen, über die Friedel in zahlreichen Artikeln berichtete. Diese enthielten jedoch auch eine wichtige, allerdings falsch interpretierte Beobachtung: Pinakolon wird durch Dichromat zu CO_2 und einer zur Valeriansäure isomeren Säure oxidiert. Friedel und Silva schlugen zunächst vor,^[25] dass diese „Pinakolinsäure“ im Gegensatz zu anderen bekannten organischen Säuren nicht die übliche Carboxygruppe, sondern die in **7** (Schema 2) gezeigte Hydroxyoxirangruppe enthielte.

Schließlich vertrieben zwei brillante Artikel von Alexander Butlerov aus St. Petersburg den Nebel, der diese Chemie umgab. Im ersten, erschienen im Jahr 1873,^[26a] stimmte Butlerov der von Friedel favorisierten Struktur **2** für Pinakol (Schema 2) zu, stellte jedoch die Notwendigkeit in Frage, für das Pinakolon-Oxidationsprodukt die spezielle Hypothese einer neuartigen Säuregruppe aufzustellen, wie sie in **7** wiedergegeben ist. Stattdessen behauptete er, dass die „Pinakolinsäure“ von Friedel und Silva in Wirklichkeit Trimethylessigsäure sei. Butlerov stützte seine Zuordnung durch die direkte Synthese dieser Verbindung, indem er zunächst Trimethylacetonitril aus *tert*-Butyliodid und Quecksilbercyanid herstellte und dieses anschließend hydrolysierte. Butlerov wies darauf hin, dass die von ihm synthetisierte Säure sehr ähnliche Eigenschaften wie die von Friedel und Silva erhaltene Pinakolinsäure habe. Später akzeptierte Friedel, dass seine Säure „wahrscheinlich mit Trimethylessigsäure identisch“ sei.

Nachdem er zu seiner eigenen Zufriedenheit die Identität der Säure bewiesen hatte, unterbreitete Butlerov^[26b] den kühnen Vorschlag, dass an der Reaktion von Pinakol in

saurer Lösung eine Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts und eine Dehydratisierung beteiligt sind. Das Produkt Pinakolon wäre einfach *tert*-Butylmethylethanon (**3**, Schema 1). Er wies darauf hin, dass eine derartige Reaktion mit der bereits bekannten Umwandlung von Ethylenglycol in Acetaldehyd verwandt sei.

Mit verworrenen Argumenten kritisierten Friedel und Silva^[27] Butlerovs Analyse. Butlerov reagierte darauf jedoch bald mit dem Plan,^[26b] seine Annahme durch die Synthese von Pinakolon **3** aus Trimethylessigsäure zu bestätigen, was ihm im folgenden Jahr gelang,^[28] indem er Trimethylessigsäurechlorid mit Dimethylzink umsetzte. Damit hielt er den Beweis für die Struktur von Pinakolon für abgeschlossen.

Man könnte behaupten, dass im Jahr 1874, also zu einer Zeit, in der Chemiker nicht über zuverlässige Möglichkeiten verfügten, molekulare Umlagerungen vorherzusagen, Friedels offensichtliche Kapitulation hinsichtlich der Struktur von Pinakol zu früh erfolgte. Logisch betrachtet war zu dieser Zeit unklar, ob Butlerovs Synthese nicht selbst eine Umlagerung umfasste. Im Laufe der Zeit wurden solche Zweifel aber immer weniger wahrscheinlich. Obwohl Kekulé's Regel, dass die Konnektivität des Kohlenstoffgerüsts während einer chemischen Reaktion erhalten bleibt, im Falle der Pinakolumlagerung eine Widerlegung fand, hielten die meisten Chemiker weiterhin an ihr fest. Viele konnten Umlagerungen des Kohlenstoffgerüsts nur widerwillig und langsam akzeptieren.

Butlerov erkannte somit eine der ersten Umlagerungen eines Kohlenstoffgerüsts. Ihm gebührt deshalb meiner Meinung nach zumindest in gleicher Weise wie Fittig das Verdienst der Entdeckung der Pinakolumlagerung, die man später vornehmlich letzterem zuschrieb. Im Lehrbuch von Roscoe und Schorlemmer^[29, 30] von 1881 wird die Bedeutung von Butlerovs Arbeiten noch deutlich herausgestellt; dagegen gelang es mir nicht, die Gründe zu ermitteln, warum Autoren des 20. Jahrhunderts diese herabsetzen oder vollständig übersehen.

Was ist eine Entdeckung?

Wir müssen uns nun die Frage stellen: Was ist eine Entdeckung? Im Kontext der Naturwissenschaften besteht die Annahme (oder Fehlannahme), dass eine Entdeckung zu einem zeitlich genau definierten Moment erfolgt. Meines Erachtens liegt gerade diese Auffassung zahlreichen Auseinandersetzungen in der wissenschaftlichen Literatur zugrunde, die sich mit Prioritätsfragen beschäftigen. Wissenschaftshistoriker, denen dieses Problem wohlvertraut ist, tendieren zu einer differenzierteren Haltung. So schrieb Thomas Kuhn,^[31] dass es irreführend sei zu behaupten, dass das Entdecken ein einfacher, mit den Sinnen direkt wahrnehmbarer Vorgang sei:

“... That is why we so readily assume that discovering, like seeing or touching, should be unequivocally attributable to an individual and to a moment in time. But the latter attribution is always impossible, and the former often is as well ... discovering a new sort of phenomenon is necessarily a complex event, one which involves recognizing both that something is and what it is.”

Bei der Entdeckung der Pinakolumlagerung vergingen vierzehn Jahre, bevor Butlerov Fittigs Umwandlung von Pinakol in Pinakolon aufklärte. Wenden wir Kuhns Definition an, so können wir feststellen, dass Fittig eine Reaktion von Pinakol in saurem Medium *fund* und dass es Butlerov war, der erkannte, *was* die Reaktion war.

Warum ist die richtige Zuweisung eines Verdienstes wichtig?

Wird die Ehre einer Entdeckung ungenau zugewiesen, so setzt sich dieser Irrtum mit hoher Wahrscheinlichkeit in der Literatur fort. Aber warum ist es wichtig, ein Verdienst genau zuzuweisen? Schließlich gibt es Kritiker der Naturwissenschaften, die die Besessenheit der Wissenschaftler mit diesem Thema damit begründen, dass wir uns den falschen Göttern, nämlich denen des Konkurrenzkampfes und des Eigennutzes, zugewandt haben. Eine offene Antwort wäre, dass es einige einfach anzugebende Gründe gibt, warum es gut ist, der Erste zu sein: unsere Anträge auf finanzielle Förderung, unsere Patentanträge, unsere Hochschullaufbahn und, vor allem, unser Ego. Auch verlangen die Gerechtigkeit und das Fairplay von uns, die richtige Zuweisung vorzunehmen. Dies sind, wie ich meine, nachvollziehbare Beweggründe, auch wenn nicht alle unsere Bewunderung verdienen.

Es gibt aber noch einen weiteren Grund: die Notwendigkeit, die Dynamik und den zeitlichen Verlauf einer Entdeckung zu verstehen. Nur durch solche Analysen ist es möglich, die wechselseitigen Einflüsse wissenschaftlicher Theorien und Experimente zu begreifen. Nur auf diesem Weg gelingt es, die wissenschaftlichen und kulturellen Einflüsse der Zeit auf den Vorgang der Entdeckung angemessen zu bewerten. Fälschlich für eine Entdeckung verliehene Ehren sind nicht nur ein Verstoß gegen die Gerechtigkeit, sie verzerren auch die historische Darstellung eines Ereignisses, und das Resultat ist eine kenntnislose, unscharfe oder oberflächliche Beschreibung. Als ein Resümee bleibt abschließend festzustellen, dass wir die Zuweisung von Verdiensten richtig treffen müssen, wenn wir verstehen wollen, wie Wissenschaft funktioniert.

- [1] A. Kekulé, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1858**, 106, 129.
- [2] E. S. Wallis in *Organic Chemistry An Advanced Treatise*, Vol. I (Ed.: H. Gilman), Wiley, New York, **1938**, S. 965.
- [3] R. Fittig, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1859**, 110, 23.
- [4] R. Fittig, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1860**, 114, 54.
- [5] A. J. Roche, *Brit. J. Hist. Sci.* **1981**, 14, 27.
- [6] A. J. Roche, *The Quiet Revolution: Hermann Kolbe and the Science of Organic Chemistry*, University of California Press, Berkeley, **1993**.
- [7] Siehe Lit. [6], S. 71.
- [8] A. Ihde, *The Development of Modern Chemistry*, Dover reprint of the original Harper and Row edition, New York, **1964**, chap. 6.
- [9] A. Kekulé, *Lehrbuch der Organischen Chemie, Band 1*, Ferdinand Enke, Erlangen, **1861**, S. 1. Kekulé's Lehrbuch erschien zunächst in mehreren Lieferungen, wobei die erste Lieferung von Band 1 1859 erschien.
- [10] Siehe Lit. [6], S. 134.
- [11] R. Fittig, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1858**, 106, 277.
- [12] O. Mendius, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1857**, 103, 39.
- [13] J. Liebig, *Ann. Pharm.* **1832**, 1, 225.
- [14] C. Löwig, S. Weidmann, *J. Prakt. Chem.* **1840**, 21, 64.
- [15] C. Ebersbach, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1858**, 106, 262.
- [16] G. Städeler, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1859**, 111, 277.
- [17] Siehe Lit. [6], S. 172.
- [18] F. Fichter, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1911**, 44, 1348. Diese kurze Biographie von Fittig enthält mehrere Auszüge aus seinem Tagebuch.
- [19] A. Kekulé, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1857**, 104, 129.
- [20] H. Limpricht, L. von Uslar, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1857**, 102, 259.
- [21] Siehe Lit. [6], S. 168.
- [22] H. Limpricht, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1858**, 105, 177.
- [23] R. Fittig, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1861**, 117, 68.
- [24] C. Friedel, *Ann. Chim. Phys. Ser. 4* **1869**, 16, 310.
- [25] C. Friedel, R. Silva, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1873**, 6, 145.
- [26] A. Butlerov, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1873**, 170, 151; A. Butlerov, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1873**, 170, 162.
- [27] C. Friedel, R. Silva, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1873**, 6, 826.
- [28] A. Butlerov, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1874**, 174, 125.
- [29] H. E. Roscoe, C. Schorlemmer, *A Treatise on Organic Chemistry, Vol. III, part 1*, Macmillan, London, **1881**, S. 632.
- [30] H. E. Roscoe, C. Schorlemmer, *A Treatise on Organic Chemistry, Vol. III, part 2*, Macmillan, London, **1881**, S. 259, 632.
- [31] T. S. Kuhn, *The Structure of Scientific Revolutions*, University of Chicago Press, Chicago, **1962**, S. 55.